

C₂ 負イオンの X²Σ_g⁺(ν = 4 – 6) 準位

(東大院総合) 中島正和

Observation of the X²Σ_g⁺(ν = 4 – 6) levels of the C₂ anion

(Univ. Tokyo) Masakazu Nakajima

Excitation spectra of the (2,4), (3,5), and (4,6) bands of C₂⁻ were observed for the B²Σ_u⁺ – X²Σ_g⁺ system by laser-induced fluorescence spectroscopy. Spin-doublets were clearly resolved for high N transitions in the spectra. The ν = 4 and 5 levels of the X²Σ_g⁺ state were first observed in this study, and the term energy of the X²Σ_g⁺(ν = 6) level was experimentally determined for the first time. The determined vibrational term energies and rotational constants for the X²Σ_g⁺(ν = 4 – 6) levels are consistent with those predicted from the reported Dunham coefficients.

【序】 C₂ 負イオンの電子スペクトルは 1968 年に Herzberg と Lagerqvist によって B²Σ_u⁺ – X²Σ_g⁺ 遷移の発光スペクトルが報告[1]されて以来、光電子脱離分光や吸収分光による高分解能分光研究が為されてきた。C₂⁻ は分光学的に最もよく知られた負イオン分子であるといえるが、そのエネルギー準位に関する実験データは未だ満足なものではない。図 1 にはこれまでに報告されている B – X 遷移の振電バンドを示す。図からも分かる通り、X²Σ_g⁺(ν = 4, 5) 準位は実験的に観測されていない^注。また、X²Σ_g⁺(ν = 6 – 10) および B²Σ_u⁺(ν = 5 – 7) 準位は観測されているものの、振電基底状態からのエネルギーは実験的に決定されておらず、X²Σ_g⁺(ν = 6) 準位からの相対値のみが知られている。そこで本研究では、B – X 遷移を通して C₂⁻ の X²Σ_g⁺(ν = 4 – 6) 準位を直接観測することで、これらの準位についての分子定数を決定することを目的とした。

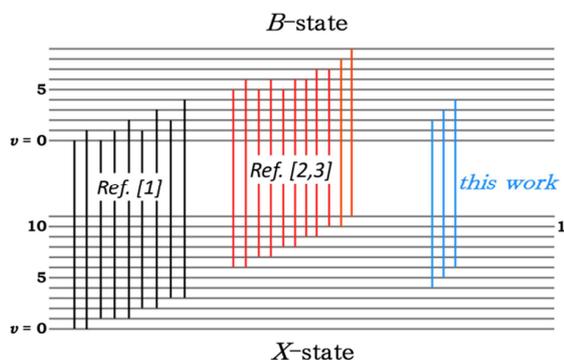


図 1: これまでに観測されている C₂⁻ の B – X バンド

【実験】 アセチレンを He ガスで 0.8% に希釈したプレミックス・ガスを、直径 1 cm のホローカソードを有する室温のフロー放電セル中に導入し、-3000 V、幅 7 μs のパルス電圧の印加により、1 kΩ のバラスト抵抗を通して放電することで C₂ 負イオンを生成した。電圧印加終了から約 5 μs 後にホローカソード内部にナノ秒色素レーザー光を照射し、励起電子状態 B²Σ_g⁺ からのレーザー誘起蛍光 (LIF) を検出することで B – X 遷移の励起スペクトルを測定した。セル中のサンプルガス全圧を数 torr 程度に保って実験を行っている。

C₂⁻ の B²Σ_u⁺ – X²Σ_g⁺ 遷移の観測では、放電ガス中に大量に混在する中性 C₂ のスペクトルによる干渉が避けられない。特に C₂ の Swan バンドは C₂⁻ の B – X 遷移と同じく (3σ_g) – (2σ_u) 軌道間の遷移

^注 B – X 遷移の (3,4) バンドを観測したという報告 [S.-S. Yu *et al.*, Chinese Phys. **12**, 1009 (2003).] も存在するが、報告された ν = 4 準位の回転定数が Dunham 係数から計算される値と大幅に異なっているため、既報のバンドには含めていない。

であることから、励起状態の蛍光寿命 (~100 ns) で両者を区別することは困難である。そこで 0.5 m の分光器を FWHM ~ 5 nm のバンドパスフィルターとして用い、 $B-X$ 遷移の $\Delta v = +1$ バンド (490~480 nm) の蛍光のみを検出することで、 C_2^- のスペクトルを選択的に測定している。

【結果と考察】既報の Dunham 係数[3]から、DCM 色素の発振領域に存在すると予測された C_2^- の $B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ 遷移 $\Delta v = -2$ シーケンス, (2,4), (3,5) および(4,6)バンドの励起スペクトルを測定した。例として(2,4)バンドのスペクトルと回転温度 300 K におけるシミュレーションを図 2 に示す。量子数 N が大きい回転線ではスピン分裂がはっきりと観測されることから、2 重項分子の $\Sigma - \Sigma$ 遷移のスペクトルであることが確認できた。 $^2\Sigma$ のハミルトニアンを用い、観測されたスピン分裂まで

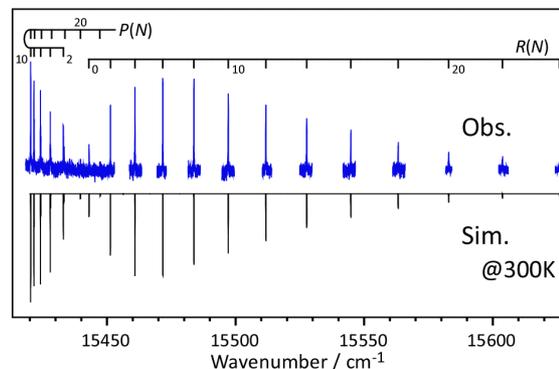


図2: C_2^- の $B-X$ (2,4) バンド

を含めて最小自乗フィットすることで、各振電準位の分子定数を決定した (表 1)。スピン分裂を分解して観測できなかったラインについては、読み取った中心周波数を 2 つのスピン成分の平均値としてフィットをしている。バンドごとのフィットの標準偏差は 0.005 cm^{-1} 程度であり、スペクトル分解能 $\sim 0.05 \text{ cm}^{-1}$ よりも一桁程度小さい値に収まっている。

決定した $v=4 \sim 6$ 準位のエネルギーと回転定数は、これまでに報告されている Dunham 係数[3] から計算される値と非常によく一致しており、今回観測したバンドの帰属が正しいことを確認することが出来た。また、観測したスペクトル中では摂動によるレベルシフトは確認されなかった。

表 1: C_2^- 基底電子状態の分子定数(cm^{-1})

	T_v^a	B_v	$D_v \times 10^6$	$\gamma_v \times 10^3$
$v=4$	6890.403(17) ^b	1.671549(35)	6.604(27)	3.6(23)
$v=5$	8554.107(25) ^c	1.654625(38)	6.772(54)	3.38(13)
$v=6$	10194.177(38) ^d	1.63759(13)	6.73(32)	5.0(fixed)

^{a)} 最低振電状態からの項値。本研究で決定したバンド・オリジンと参照文献[2]の励起振電状態項値より算出。

^{b)} $T_{2-4} = 15439.3797(17) \text{ cm}^{-1}$. ^{c)} $T_{3-5} = 15649.0328(18) \text{ cm}^{-1}$. ^{d)} $T_{4-6} = 15846.6424(23) \text{ cm}^{-1}$.

【参考文献】 [1]G. Herzberg & A. Lagerqvist, *Can. J. Phys.* **46**, 2363 (1968). [2]P.L. Jones *et al.*, *J. Chem. Phys.* **73**, 4419 (1980). [3]R.D. Mead *et al.*, *J. Chem. Phys.* **82**, 1723 (1985).